

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-083342

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

G02B 6/12

G03B 8/02

G03B 19/12

G02B 6/13

(21)Application number : 11-255286

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : SATO HOZUMI  
OKANIWA MOTOKI  
UKO TOMOHIRO

### (54) COMPOSITION FOR FORMING OPTICAL WAVEGUIDE, METHOD FOR FORMATION OF OPTICAL WAVEGUIDE AND OPTICAL WAVEGUIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily and inexpensively form an optical waveguide having excellent heat resistance etc., with less waveguide loss by incorporating a specific hydrolyzable silane compound and its hydrolyzate or either one component thereof, a photoacid generator and a specific organic solvent.

SOLUTION: This composition for forming the optical waveguide contains (A) the hydrolyzable silane compound expressed by the formula:  $(R_1)_3SiX(X)_4-P$  or its hydrolyzate or either one compound thereof, (B) the photoacid generator and (C) at least one organic solvent selected from the group consisting of an ether-base organic solvent, etc. In the formula,  $R_1$  is 1-12C non-hydrolyzable organic solvent;  $X$  is a hydrolyzable group and  $P$  is an integer from 0 to 3. The optical waveguide which is little in the waveguide loss relating to light having a wide range of wavelengths from a visible region to IR rays and has the excellent heat resistance may be obtained by using such composition.

[0094] As an approach of performing pattern exposure, it is not restricted to the approach using the photo mask 19 which has a predetermined mask hole pattern which was mentioned above here. For example, the method of using a means to form the mask image using the same principle as a liquid crystal display which consists of a radioparency field and a radiopacity field according to a predetermined pattern in electro-optics, How to irradiate a radiation through the optical fiber corresponding to the predetermined pattern in this light guide section material using the light guide section material which comes to bundle many optical fibers, The approach of irradiating the constituent for optical waveguide formation etc. can also be used making the convergent radiation obtained according to condensing nature optical system, such as a laser beam or a lens, and a mirror, scan. In addition, about the radiation irradiation conditions at the time of forming the core part 15, it is desirable to consider as the same content as the lower cladding layer 13.

[0095] Moreover, in case the core part 15 is formed, a development can be carried out using the soluble difference for a part for a hard spot, and a non-hard spot, and the core part 15 can be formed. That is, a part for a soluble high non-hard spot can be removed, and the amount of hard spot can be made to remain to the thin film selectively stiffened according to the predetermined pattern by carrying out a development using developers, such as an organic solvent or an alkali developer. The organic solvent used for preparation of the constituent for optical waveguide formation as such a developer, Or a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, A meta-sodium silicate, ammonia, ethylamine, n propylamine, Diethylamine, G n propylamine, triethylamine, methyl diethylamine, N-methyl pyrrolidone, dimethylethanolamine, triethanolamine, Tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, The alkali water solution which consists of alkali, such as a choline, pyrrole, piperidine, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonane, can be used. It is desirable to usually make concentration of this alkali water solution into the value of 0.2 - 0.5% of the weight of within the limits preferably 0.1 to 2.5% of the weight. Moreover, it is also desirable in an alkali water solution etc. to carry out suitable amount addition of water-soluble organic solvents, such as a methanol and ethanol, the surfactant, etc.

[0096] Moreover, it is desirable to usually make developing time into the value within the limits for 30 - 180 seconds, and it may use which development approaches, such as a liquid peak method and a dipping method, also about the development approach. furthermore -- the case where the pattern-like coat was formed and an alkali water solution is used by being air-dry as it is when an organic solvent is used as a developer -- as an example -- a stream -- a pattern-like coat is formed by washing for 30 - 90 seconds, carrying out an air dried with the compressed air or compression nitrogen, and removing the moisture on a front face. Then, it is desirable to heat using heating apparatus, such as a hot plate and oven. For example, it is desirable to heat-treat at 150-250 degrees C in the case of a hot plate, and to heat-treat for 30 - 90 minutes at 150-250 degrees C for 5 - 30 minutes in the case of oven. Thus, the core part which fully constructed the bridge can be formed by heating.

20

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-83342  
(P2001-83342A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 B	6/12	G 0 2 B 6/12	N 2 H 0 4 7
C 0 3 B	8/02	C 0 3 B 8/02	A 4 G 0 1 4
	19/12		A
G 0 2 B	6/13	G 0 2 B 6/12	M

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255286

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 岡庭 求樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

最終頁に続く

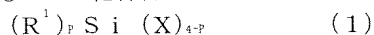
(54) 【発明の名称】 光導波路形成用組成物、光導波路の形成方法、および光導波路

(57) 【要約】

【課題】 導波路損失が少なく、しかも耐熱性に優れた光導波路が容易に形成できる光導波路形成用組成物等を提供する。

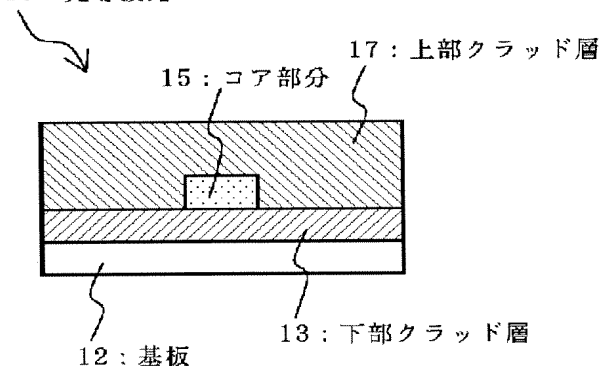
【解決手段】 下部クラッド層と、コア部分と、上部クラッド層とが順次に形成された光導波路において、当該下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つが、下記 (A) ~ (C) 成分からなる光導波路形成用組成物を用いて形成してある。(A) 一般式

(1) で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物



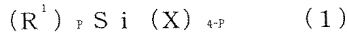
[一般式 (1) 中、 $R^1$  は、炭素数が 1 ~ 12 である非加水分解性の有機基、 $X$  は加水分解性基、および  $p$  は 0 ~ 3 の整数である。] (B) 光酸発生剤 (C) エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、およびアルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒

10 : 光導波路



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (1) で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物と、



〔一般式 (1) 中、 $R^1$  は炭素数が 1～12 である非加水分解性の有機基、X は加水分解性基、および p は 0～3 の整数である。〕

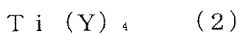
(B) 光酸発生剤と、

(C) エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、およびアルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒とを含有することを特徴とする光導波路形成用組成物。

【請求項 2】 前記有機溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、トルエン、キシレン、およびメタノールからなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光導波路形成用組成物。

【請求項 3】 さらに脱水剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の光導波路形成用組成物。

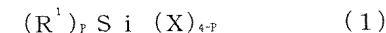
【請求項 4】 下記一般式 (2) で表される加水分解性チタン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の光導波路形成用組成物。



〔一般式 (2) 中、Y は加水分解性基である。〕

【請求項 5】 下部クラッド層と、コア部分と、上部クラッド層とからなる光導波路の形成方法において、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つを、下記 (A)～(C) 成分からなる光導波路形成用組成物を塗工した後、光照射して形成することを特徴とする光導波路の形成方法。

(A) 一般式 (1) で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物



〔一般式 (1) 中、 $R^1$  は、炭素数が 1～12 である非加水分解性の有機基、X は加水分解性基、および p は 0～3 の整数である。〕

(B) 光酸発生剤

(C) エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒

【請求項 6】 請求項 5 に記載された光導波路の形成方法により形成された光導波路。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光通信分野、光情報処理分野等に用いられる光回路を作成するための光導波路形成用組成物、その形成方法およびその方法により得られた光導波路に関する。

【0002】

【従来の技術】 マルチメディア時代を迎え、光通信システムやコンピュータにおける情報処理の大容量化および高速化の要求から、光を伝送媒体とする伝送システムが、公衆通信網、LAN (ローカルエリアネットワーク)、FA (ファクトリーオートメーション)、コンピュータ間のインターコネクト、家庭内配線等に使用されつつある。この伝送システムのうち、光導波路は、例えば映画や動画等の大容量の情報伝達や光コンピュータ等を実現するための光デバイス、光電集積回路 (OEIC)、並びに光集積回路 (光 IC) 等における基本構成要素である。そして、光導波路は、大量の需要があることから鋭意研究される一方、特に高性能で、低コストの製品が求められている。

【0003】 このような光導波路としては、従来、ポリマー系光導波路や石英系光導波路が知られている。このうち、ポリマー系光導波路としては、例えば特開平 6-273631 号公報や、特開平 7-159630 号公報に、無溶媒のエポキシ系紫外線硬化樹脂を用いて得られた光導波路が開示されている。このポリマー系光導波路は、フォトリソグラフィ等の手段を用いることにより、石英系光導波路と比較して、より簡単かつ低コストで形成することができるという利点がある。しかしながら、このポリマー系光導波路は、導波路損失が 0.3～0.5 dB/cm と大きく、特に通信に用いられる波長 650～1600 nm の光について導波路損失が大きいという問題が見られた。また、耐熱性や耐湿性に乏しく、例えば、150℃、5000 時間の条件で加熱すると、変形したり、導波路損失が著しく増大するという問題があった。さらに、このポリマー系光導波路は、硬化収縮が比較的小さい脂肪族環状エポキシ樹脂を用いているものの、それでも硬化する際の体積変化が 10% 程度あり、精度良く導波路を形成することができなかった。

【0004】 また、石英系導波路として、下記に示す①～④の工程からなる製造方法により得られる導波路が知られている。

①シリコン基板上に、火炎堆積法 (FHD)、CVD 法等の手段によりガラス膜よりなる下部クラッド層を形成する。

②下部クラッド層上に、これと屈折率の異なる無機質の薄膜を形成する。

③無機質の薄膜を反応性イオンエッチング法 (RIE) を用いて、パターンニングし、コア部分を形成する。

④火炎堆積法によって上部クラッド層を形成する。しかしながら、この製造方法で得られる石英系導波路は、各工程が大規模かつ煩雑である上に、各層を透明ガラス化

するために、1000℃以上の温度に加熱するガラス化工程が別途必要であった。したがって、製造に長時間がかかり、また、特殊な設備やコストがかかるという問題が見られた。

【0005】また、特開平6-250036号公報には、ゾルーゲル法を用いて形成した不純物ドープ層を、スパッタ法あるいは火炎堆積法により形成した第1および第2のコア層で挟みこみ、三層構造のコアを有する光導波路およびその製造方法が開示されている。しかしながら、開示された光導波路は構造が複雑であり、しかも

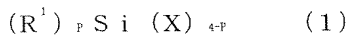
【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来のポリマー系光導波路は、製造自体は比較的容易であるものの、導波路としての性能が乏しいという問題があり、一方、従来の石英系光導波路は、導波路としての比較的性能は優れているものの、製造工程が煩雑で、製造効率が低く、しかも製造コストが高いという問題があった。本発明は、このような事情を背景としてなされたものであって、特定の加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤と、特定の有機溶媒と含んだ光導波路形成用組成物を用いることにより、導波路としての性能に優れる一方、迅速かつ簡易に形成できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】すなわち、本発明の目的は、可視域から赤外域にわたる広範囲の波長を有する光について、導波路損失が少なく、しかも耐熱性等に優れた光導波路が、容易に、しかも安価に形成できる光導波路形成用組成物を提供することである。また、本発明の別の目的は、このような光導波路を短時間でかつ簡単なプロセスで形成することができる光導波路の形成方法、およびそれから形成される導波路損失が少なく、しかも耐熱性等に優れた光導波路をそれぞれ提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A)一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物と、

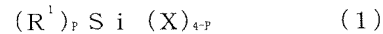


〔一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0～3の整数である。〕

(B)光酸発生剤と、(C)エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、およびアルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒とを含有する光導波路形成用組成物が提供され、上述した目的を達成することができる。

【0009】また、本発明の別の態様は、下部クラッド層と、コア部分と、上部クラッド層とからなる光導波路の形成方法、またはその方法から形成される光導波路であり、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つを、下記(A)～(C)成分からなる光導波路形成用組成物を塗工した後、光照射して形成することを特徴としている。

(A)一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物



〔一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0～3の整数である。〕

(B)光酸発生剤

(C)エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒

このように光導波路を形成することにより、光導波路形成用組成物を塗工するとともに、光硬化させることができるため、特殊な設備や高温加熱処理が不用となり、しかも迅速に形成することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の光導波路形成用組成物に関する実施形態(第1の実施形態)および光導波路の形成方法に関する実施形態(第2の実施形態)について、それぞれ具体的に説明する。

【0011】〔第1の実施形態〕本発明の光導波路形成用組成物は、(A)成分として、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物と、(B)成分として、光酸発生剤と、(C)成分として、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒とを含んで構成されている。ただし、任意成分ではあるが、(D)成分として、脱水剤や、(E)成分として、一般式(2)で表される加水分解性チタン化合物を含むことも好ましい。以下、(A)成分～(E)成分からなる光導波路形成用組成物について詳細に説明する。

【0012】(1)(A)成分

(A)成分は、当該光導波路形成用組成物の主成分であって、一般式(1)で表わされる加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物であり、有機基 $R^1$ 、加水分解性基 $X$ を有している。

【0013】①有機基 $R^1$

一般式(1)における有機基 $R^1$ は、非加水分解性である1価の有機基の中から選ぶことができる。このような

非加水分解性の有機基として、非重合性の有機基および重合性の有機基あるいはいずれか一方の有機基を選ぶことができる。なお、有機基 $R^1$ における非加水分解性とは、加水分解性基 $X$ が加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質であることを意味する。

【0014】ここで、非重合性の有機基 $R^1$ としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状、環状あるいはこれらの組み合わせであってもよい。また、より具体的なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、および重水素化アルキル基もしくはハロゲン化アルキル基が挙げられる。これらのアルキル基のうち、より好ましくはメチル基である。

【0015】また、非重合性の有機基 $R^1$ における具体的なアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、および重水素化アリール基もしくはハロゲン化アリール基が挙げられる。これらのうち、より好ましくはフェニル基である。さらに、非重合性の有機基 $R^1$ における具体的なアラルキル基としては、ベンジル基およびフェニルエチル基が挙げられる。これらのうち、より好ましくはベンジル基である。

【0016】さらに、非重合性の有機基 $R^1$ は、ヘテロ原子を含む構造単位とすることも好ましい。そのような構造単位としては、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合等を例示することができる。また、ヘテロ原子を含む場合、非塩基性であることが好ましい。

【0017】また、重合性の有機基 $R^1$ は、分子中にラジカル重合性の官能基およびカチオン重合性の官能基あるいはいずれか一方の官能基を有する有機基であることが好ましい。このような官能基を導入することにより、ラジカル重合やカチオン重合を併用して、光導波路形成用組成物をより有効に硬化させることができる。また、重合性の有機基 $R^1$ におけるラジカル重合性の官能基、およびカチオン重合性の官能基のうち、より好ましいのはカチオン重合性の官能基である。光酸発生剤により、シラノール基における硬化反応のみならず、カチオン重合性の官能基における硬化反応を同時に生じさせることができるためである。

【0018】次に、ラジカル重合性の官能基を有する有機基 $R^1$ の具体例について説明する。このような有機基 $R^1$ としては、不飽和炭化水素基を有する有機基、(メタ)アクリロキシ基を有する有機基、スチリル基を有する有機基、ビニルオキシ基を有する有機基等が挙げられる。そして、より具体的な不飽和炭化水素基としてはビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基等が挙げられる。これらのうち、より好ましくはビニル基である。また、(メタ)アクリロキシ基を有する有機基の例を示すと、(メタ)アクリロキシメチル基や(メタ)アクリロ

キシプロピル基等が挙げられる。また、スチリル基を有する有機基の例を示すと、スチリル基、スチリルエチル基、スチリルプロピル基等が挙げられる。さらに、ビニルオキシ基を有する有機基の例を示すと、ビニロキシエチル基、ビニロキシプロピル基、ビニロキシブチル基、ビニロキシオクチル基、ビニロキシシクロヘキシル基、ビニロキシフェニル基等を挙げることができる。なお、ビニルオキシ基を有する有機基は、後述するカチオン重合性の官能基を有する有機基としての機能も有している。

【0019】また、カチオン重合性の官能基を有する有機基 $R^1$ としては、環状エーテル構造を有する有機基、ビニルオキシ基を有する有機基等が挙げられる。そして、より好ましくは、環状エーテル構造を有する有機基である。かかる環状エーテル基としては、直鎖や環状構造を有する3～6員環の環状エーテル構造、より具体的にはグリシジル基、オキセタニル基、テトラヒドロフラン構造を含む基、及びピラン構造を含む基を挙げることができる。また、これらの環状エーテル基のうち、より好ましいものはグリシジル基、オキセタニル基等の4員環以下の環状エーテル構造である。

【0020】また、環状エーテル構造を有する有機基の具体例を示すと、グリシジルプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、メチルオキセタニルメトキシプロピル基、エチルオキセタニルメトキシプロピル基等を挙げることができる。

#### 【0021】②加水分解性基 $X$

次に、一般式(1)における加水分解性基 $X$ について説明する。 $X$ で表される加水分解性基は、通常、無触媒、過剰の水の共存下、室温(25℃)～100℃の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合物を形成することができる基を指す。また、一般式

(1)中の添え字 $p$ は0～3の整数であるが、より好ましくは0～2の整数であり、特に好ましくは1である。

【0022】ただし、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物の加水分解物において、一部未加水分解の加水分解性基が残っていてもよく、その場合は、加水分解性シラン化合物と加水分解物との混合物となる。また、加水分解性シラン化合物の加水分解物というときは、加水分解反応によりアルコキシ基がシラノール基に変わった化合物ばかりでなく、一部のシラノール基同士が縮合した部分縮合物をも意味している。さらに、加水分解性シラン化合物は、光導波路形成用組成物を配合する時点で加水分解されている必要は必ずしもなく、放射線を照射する段階で、少なくとも一部の加水分解性基が加水分解されていればよい。すなわち、光導波路形成用組成物において、加水分解性シラン化合物を予め加水分解せずに使用した場合には、事前に水を添加して、加水分解性基を加水分解させ、シラノール基を生成すること

により、光導波路形成用組成物を放射線硬化させることができる。

【0023】また、加水分解性基Xの内容としては、酸素原子、炭素数1～12のアルコキシ基、ハロゲン原子およびアミノ基等が挙げられる。ここで、好ましい炭素数1～12のアルコキシ基の具体例を挙げると、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシベンジロキシ基、メトキシエトキシ基、アセトキシエトキシ基、2-（メタ）アクリロキシエトキシ基、3-（メタ）アクリロキシプロポキシ基、4-（メタ）アクリロキシブトキシ基、あるいは、グリシジロキシ基、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エトキシ基等のエポキシ基含有アルコキシ基、メチルオキセタニルメトキシ基、エチルオキセタニルメトキシ基等のオキセタニル基含有アルコキシ基、オキサシクロヘキシロキシ等の6員環エーテル基を有するアルコキシ基等を挙げることができる。

【0024】また、好ましいハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。ただし、このように加水分解性基としてハロゲン原子を含む加水分解性シラン化合物を用いる場合、光硬化性樹脂組成物の保存安定性を低下させないように注意を払う必要がある。すなわち、加水分解により生成するハロゲン化水素の量にもよるが、かかるハロゲン化水素を、中和、蒸留等の操作により除去して、光硬化性樹脂組成物の保存安定性に影響を及ぼさないようにすることが好ましい。

【0025】また、好ましいアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基等を挙げることができる。ただし、このように加水分解性基としてアミノ基を用いた場合、加水分解によりアミン類が生成する。したがって、光硬化性樹脂組成物の保存安定性に影響を及ぼさないように、光硬化性樹脂組成物を最終的に調製する前に、かかる副生アミン類を除去することが好ましい。また、好ましいアシルオキシ基としては、アセトキシ基、ブチロイルオキシ基等を挙げることができる。

#### 【0026】③（A）成分の具体例

次に、（A）成分である加水分解性シラン化合物（単に、シラン化合物と称する場合がある。）の具体例を説明する。

【0027】まず、一般式（1）中のpが0であって、非重合性の有機基R<sup>1</sup>を有しないシラン化合物としては、テトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等の4個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が挙げられる。

【0028】また、一般式（1）中のpが1であるシラン化合物としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、重水素化メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0029】また、一般式（1）中のpが2であるシラン化合物としては、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等が挙げられる。さらに、一般式（1）中のpが3であるシラン化合物としては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等が挙げられる。

【0030】また、重合性の有機基R<sup>1</sup>を有するシラン化合物としては、Xにおける非加水分解性の有機基に重合性の有機基R<sup>1</sup>を含むシラン化合物、Xにおける加水分解性の有機基に重合性の有機基R<sup>1</sup>を有するシラン化合物のいずれかを用いることができる。

【0031】また、使用するシラン化合物の種類により、光導波路における屈折率の値を幅広く変化させることができる。例えば、比較的高い屈折率の値（1.50以上）を得たい場合には、上述したシラン化合物のうち、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を使用することが好ましい。一方、比較的低い屈折率の値（1.50未満）を得たい場合には、上述したシラン化合物のうち、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等を使用することが好ましい。

#### 【0032】④（A）成分の加水分解条件

次に、上述したシラン化合物を加水分解する条件や縮合する条件について説明する。これらの加水分解条件等は、特に制限されるものではないが、一例として、以下に示す1）～3）の工程で以て実施するのが好ましい。

【0033】1）一般式（1）に示す加水分解性シラン化合物と、所定量の水とを、攪拌機付の容器内に収容する。

2）次いで、溶液の粘度を調節しながら、有機溶媒を容器内にさらに収容し、混合溶液とする。

3) 得られた混合溶液を、空気雰囲気中、0℃から有機溶媒もしくは加水分解性シラン化合物の沸点以下の温度で、1～24時間の間加熱撹拌する。なお、加熱撹拌中、必要に応じて蒸留によって混合溶液を濃縮したり、あるいは有機溶媒を置換することも好ましい。

【0034】ここで、加水分解性シラン化合物の加水分解に用いられる水（精製水）は、逆浸透膜処理、イオン交換処理、蒸留等の方法により精製された水を使用することが好ましい。具体的には電気伝導率が $1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下の値である水を使用することが好ましい。加水分解に用いられる水の電気伝導率が $1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を超えると、光硬化性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向がある。したがって、光硬化性樹脂組成物の保存安定性がより良好な観点から、加水分解に用いられる水の電気伝導率を $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下の値とするのがより好ましい。

#### 【0035】⑤加水分解物の重量平均分子量

次に、(A)成分としての加水分解性シラン化合物の加水分解物における分子量について説明する。かかる分子量は、移動相にテトラヒドロフランを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記する。）を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。そして、加水分解物の重量平均分子量を、通常500～10,000の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、加水分解物における重量平均分子量の値が500未満となると、塗膜の成膜性が低下する場合があるためであり、一方、10,000を超えると光硬化性が低下する場合があるためである。したがって、より好ましくは加水分解物における重量平均分子量を、1,000～5,000の範囲内の値とすることである。

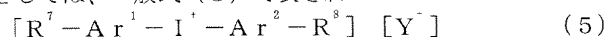
#### 【0036】(2)(B)成分

光硬化性樹脂組成物に使用する(B)成分は光酸発生剤であり、光等のエネルギー線を照射することにより、

(A)成分である加水分解性シラン化合物を光硬化（架橋）可能な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。なお、光酸発生剤を分解させて、酸性活性物質を発生するするために照射する光エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線等を挙げることができる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が大（速く）であり、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

#### 【0037】①(B)成分の種類

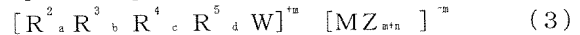
次に、(B)成分としての光酸発生剤の種類を説明する。かかる光酸発生剤としては、一般式(3)で表され\*



〔一般式(5)中、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ は、それぞれ1価の有機基であり、同一でも異なってもよく、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ の少なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を

\* 有する構造を有するオニウム塩（第1群の化合物）や一般式(4)で表される構造を有するスルホン酸誘導体（第2群の化合物）を挙げることができる。

#### 【0038】



〔一般式(3)中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは $\text{N} \equiv \text{N}$ であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 $[\text{MX}_{mn}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。〕

#### 【0039】 $\text{Q}_s - [\text{S}(=\text{O})_2 - \text{R}^6]$ (4)

〔一般式(4)中、Qは1価もしくは2価の有機基、 $\text{R}^6$ は炭素数1～12の1価の有機基、添え字sは0又は1、添え字tは1又は2である。〕

【0040】まず、第1群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより酸性活性物質を放出することができる化合物である。ここで、一般式(3)におけるアニオン $[\text{MZ}_{mn}]$ の具体例としては、テトラフルオロボレート( $\text{BF}_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフェート( $\text{PF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモネート( $\text{SbF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアルセネート( $\text{AsF}_6^-$ )、ヘキサクロロアンチモネート( $\text{SbCl}_6^-$ )、テトラフェニルボレート、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げられる。また、一般式(3)におけるアニオン $[\text{MZ}_{mn}]$ の代わりに、一般式 $[\text{MZ}_n \cdot \text{OH}]$ で表されるアニオンを使用することも好ましい。さらに、過塩素酸イオン( $\text{ClO}_4^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸イオン( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、フルオロスルホン酸イオン( $\text{FSO}_3^-$ )、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸アニオン、トリニトロトルエンスルホン酸アニオン等の他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

【0041】また、上述した第1群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(5)で表されるジアリールヨードニウム塩あるいはトリアリールヨードニウム塩である。

有しており、 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なってもよく、 $\text{Y}^-$ は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもし



くは、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  から選ばれる陰イオンである。]

【0042】このようなジアリールヨードニウム塩としては、具体的に、(4-n-デシロキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムトリフルオロスルホネート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート等の1種または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0043】次に、第2群の化合物について説明する。一般式(4)で表されるスルホン酸誘導体の例を示すと、ジスルホン類、ジスルホンジアゾメタン類、ジスルホンメタン類、スルホンベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類を挙げることができる。また、一般式(4)の中でより好ましくはイミドスルホネート類であり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、トリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

【0044】また、このようなスルホネート類の具体例を挙げると、ジフェニルジスルホン、ジトシルジスルホン、ビス(フェニルスルホン)ジアゾメタン、ビス(クロルフェニルスルホン)ジアゾメタン、ビス(キシリルスルホン)ジアゾメタン、フェニルスルホンベンゾイルジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホン)メタン、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドメチルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドカンファースルホネート、コハク酸イミドフェニルスルホネート、コハク酸イミドトリフルオロ

メチルスルホネート、コハク酸イミドカンファースルホネート、フタル酸イミドトリフルオロスルホネート、シス-5-ノルボルネン-エンダー-2,3-ジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、ベンゾイントシラート、1,2-ジフェニル-2-ヒドロキシプロピルトシラート、1,2-ジ(4-メチルメルカプトフェニル)-2-ヒドロキシプロピルトシラート、ピロガロールメチルスルホネート、ピロガロールエチルスルホネート、2,6-ジニトロフェニルメチルトシラート、オルト-ニトロフェニルメチルトシラート、パラ-ニトロフェニルトシラートを挙げることができる。

#### 【0045】②添加量

次に、(B)成分としての光酸発生剤の添加量(含有割合)について説明する。かかる光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、光硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られない傾向がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。したがって、光硬化性と得られる硬化物の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、

(B)成分としての光酸発生剤の添加量を、(A)成分100重量部に対して、1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

#### 【0046】(3)(C)成分

本発明で使用される光導波路形成用組成物には、(C)成分としての特定の有機溶媒を配合することが必要である。このように有機溶媒を配合することにより、光導波路形成用組成物の保存安定性が向上するとともに、適当な粘度を得ることができ、均一な厚さを有する光導波路を形成することができる。

#### 【0047】①種類

このような有機溶媒としては、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から少なくとも一つ選ぶことができるが、通常、大気圧下での沸点が50~200℃の範囲内の値を有する有機化合物であり、各成分を均一に溶解させる有機化合物であることが好ましい。このような有機溶媒を示すと、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール

ル、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルピノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ

ーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホン等の含硫黄系溶媒等の一種単独あるいは二種以上の組合わせを挙げることができる。

【0048】これらの有機溶媒の中で、より好ましい例を示すと、アルコール類およびケトン類が挙げられる。この理由は、アルコール類およびケトン類を使用することにより、光導波路形成用組成物の保存安定性をより向上させることができるためである。また、より好ましい有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、トルエン、キシレン、およびメタノールからなる群から選択される少なくとも一つの化合物が挙げられる。

【0049】また、有機溶媒の種類は、光導波路形成用

組成物の塗布方法を考慮して選択することも好ましい。例えば、均一な厚さを有する薄膜が容易に得られることからスピンコート法を用いることが好ましいが、その場合に使用する有機溶媒としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン類を用いることが好ましく、特にエチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンおよびメチルアミルケトンを使用することが好ましい。

#### 【0050】②添加方法

なお、(C)成分としての有機溶媒の添加方法についても制限されるものではないが、例えば、(A)成分の加水分解性シラン化合物の加水分解物又は縮合物を製造する際に添加することが良い。あるいは、(A)成分および(B)成分を配合する際に有機溶媒を加えることも好ましい。

#### 【0051】(4) (D)成分

光導波路形成用組成物における(D)成分としての脱水剤は、化学反応により水以外の物質に変換する化合物、物理吸着または包接により、放射線硬化性および保存安定性に悪影響を与えなくする化合物と定義される。すなわち、このような脱水剤を含有することにより、光導波路形成用組成物の耐候性や耐熱性を損なうことなく、保存安定性や放射線硬化性という相反する特性を向上させることができる。この理由は必ずしも明確でないが、外部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収するために光導波路形成用組成物の保存安定性が向上し、一方、放射線硬化反応である縮合反応においては、生成した水を順次に脱水剤が有効に吸収するために光導波路形成用組成物の放射線硬化性が向上するものと考えられる。

#### 【0052】①種類

(D)成分である脱水剤の種類は特に制限されるものではないが、有機化合物として、カルボン酸エステル、アセタール類（ケタール類を含む。）、およびカルボン酸無水物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。また、無機化合物として、脱水機能を有するセラミック粉体の使用も好ましい。これらの脱水剤は、優れた脱水効果を示し、少量の添加で脱水剤の機能を効率的に発揮することができる。

【0053】また、脱水剤としてのカルボン酸エステル

は、カルボン酸オルトエステルやカルボン酸シリルエステル等の中から選ばれる。ここで、好ましいカルボン酸オルトエステルとしては、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト蟻酸プロピル、オルト蟻酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよびオルトプロピオン酸エチル等が挙げられる。また、これらのカルボン酸オルトエステルのうち、より優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させることができる観点から、オルト蟻酸エステルが脱水剤として特に好ましい。また、好ましいカルボン酸シリルエステルとしては、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリブチルシリル、蟻酸トリメチルシリル、シュウ酸トリメチルシリル等が挙げられる。なお、カルボン酸エステルのうち、カルボン酸オルトエステルを使用することがより好ましい。カルボン酸オルトエステルは、効率的に水を吸収し、自身で加水分解することができる。また、カルボン酸オルトエステルが加水分解して生成する化合物は中性である。したがって、カルボン酸オルトエステルは、優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させることができる。

【0054】また、好ましいアセタール類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等のケトン類と、1価アルコールとの反応物であるジメチルアセタール、ジエチルアセタールおよびジプロピルアセタール、あるいは、エチレングリコール等の2価アルコールとケトン類とからなるアセタールおよびカルボン酸エステルのシリル化反応により製造されるケテンシリルアセタール類を挙げることができる。そして、これらのアセタール類のうち、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、メチルエチルケトンジメチルアセタール、メチルエチルケトンジエチルアセタール、シクロヘキサノンジメチルアセタールおよびシクロヘキサノンジエチルアセタールは、特に優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させることができる観点から本発明における脱水剤としての使用に好ましい。

【0055】また、好ましいカルボン酸無水物としては、例えば、蟻酸無水物、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、安息香酸無水物、酢酸安息香酸無水物等が挙げられる。特に、無水酢酸および無水コハク酸は、脱水効果に特に優れており、好ましい。

【0056】また、好ましい脱水機能を有するセラミック粉体としては、シリカゲル粒子、アルミナ粒子、シリカアルミナ粒子、活性白土、ゼオライト等が挙げられる。これらのセラミック粉体は、水に対して、強い親和力を有しており、優れた脱水効果を発揮することができる。

## 【0057】②性状

次に、(D)成分である脱水剤の性状について説明する。まず、脱水剤は、常温、常圧条件において、固体もしくは液体であり、光導波路形成用組成物中に溶解または分散して、脱水効果を発揮する化合物から選ばれる。また、脱水剤が有機化合物から選ばれる場合、その沸点（常圧条件下）を、40～200℃の範囲内の値とすることが好ましい。沸点がこのような範囲内の値であれば、室温（25℃）～200℃の乾燥条件で効率的に揮発させることができる。したがって、脱水剤を除去することが容易である。一方、脱水剤が無機化合物から選ばれる場合、放射線硬化性樹脂組成物の塗布性、透明性を損なわないように、均一に分散して用いることが好ましい。

## 【0058】③添加量

また、(D)成分である脱水剤の添加量（含有割合）は特に制限されるものではないが、例えば、(A)成分100重量部に対して、通常、0.1～100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、脱水剤の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果の発現に乏しくなる場合があるためであり、また、保存安定性や放射線硬化性の向上効果が低下する場合があるためである。一方、かかる脱水剤の添加量が100重量部を超えると、保存安定性や放射線硬化性の向上効果が飽和する傾向がある。したがって、(D)成分としての脱水剤の添加量を、(A)成分100重量部に対して0.5～50重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1～10重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

## 【0059】(5) (E)成分

## ①種類

(E)成分である加水分解性チタン化合物（以下、単にチタン化合物と称する場合がある。）は、一般式(2)で示される化合物であり、その加水分解物は、チタノール基を生成させた化合物である。このような加水分解性チタン化合物を添加することにより、屈折率の調整がより容易となる。

【0060】 $Ti(Y)_4$  (2)

[一般式(2)中、Yは加水分解性基である。]

ここで、Yで表される4つの加水分解性基は、それぞれ同一でも異なっても良い。また、具体的な加水分解性基Yの種類としては、一般式(1)における加水分解性基Xと同様のものが使用可能である。また、加水分解性基Yは、一般式(1)における加水分解性基Xと同様に、一部未加水分解のものが残っていても良く、あるいは一部のチタノール基同士が縮合して部分縮合物となっても良い。また、加水分解性基Yの加水分解条件等についても、一般式(1)における加水分解性基Xと同様の条件を採用することができる。さらに、加水分解性チタン化合物における加水分解性基Yと、一般式(1)における加水分解性シラン化合物におけるシラノール基

とが重縮合していても良い。

【0061】次に、一般式(2)で表される加水分解性チタン化合物（単に、チタン化合物と称する場合がある。）の具体例を説明する。このようなチタン化合物としては、一般式(2)における4個の加水分解性基Yが、それぞれ非重合性の加水分解性基であるチタン化合物が挙げられる。より具体的には、O-アリルオキシ（ポリエチレンオキシ）トリイソプロポキシチタン、アリルアセトアセテートトリイソプロポキシチタン、ビス（トリエタノールアミン）ジイソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、クロロトリイソプロポキシチタン、ビス（2,4-ペンタンジオネート）ジn-ブトキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ビス（2,4-ペンタンジオネート）ジイソプロポキシチタン、ビス（テトラメチルヘプタンジオネート）ジイソプロポキシチタン、ビス（エチルアセテート）ジイソプロポキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキサノキシ）チタン、テトライソブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、チタニウムラクテート、テトラメトキシチタン、テトラメトキシプロポキシチタン、テトラメチルフェノキシチタン、テトラn-ノニロキシチタン、ビス（2,4-ペンタンジオネート）チタンオキシド、テトラn-プロポキシチタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラキス（ビス-2,2-（アリルオキシメチル）ブトキシ）チタン、トリn-ブチルスタノキシトリイソプロポキシチタン、トリ（イソステアロイル）イソプロポキシチタン、テトラキス（トリメチルシロキシ）チタニウム等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0062】また、同様に、一般式(2)における4個の加水分解性基Yのうち、少なくとも一つの加水分解性基が重合性であるチタン化合物が挙げられる。より具体的には、メタクリロキシトリイソプロポキシチタン、2-メタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシチタン、メタクリロキシエトキシトリイソプロポキシチタン、2-メトキシエトキシエトキシトリメタクリレートチタン等が挙げられる。

【0063】また、比較的高い屈折率の値（1.50以上）を得たい場合には、上述したチタン化合物のうち、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラn-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタンといった加水分解性基の炭素数が比較的少ないものや、あるいは、テトラメチルフェノキシチタンといった加水分解性基にベンゼン環を有するものを使用することが好ましい。一方、比較的低い屈折率の値（1.50未満）を得たい場合には、上述したチタン化合物のうち、テトラn-ノニロキシチタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラキス〔ビス-2,2-（アリルオキシメチル）ブトキシ〕チタン、トリ（イソステアロイル）イソプロポキシチタンといった

加水分解性基の炭素数が比較的多いものを使用することが好ましい。

#### 【0064】②添加量

次に、(E)成分である加水分解性チタン化合物の添加量(含有割合)について説明する。かかるチタン化合物の添加量は特に制限されるものではないが、加水分解性シラン化合物/加水分解性チタン化合物の重量比において、 $99/1 \sim 1/99$ の範囲内の値であることが好ましい。この理由は、かかるチタン化合物の添加量が、 $99/1$ 未満となると、屈折率の値を調整することが困難となる傾向があり、一方、 $1/99$ を超えると、光硬化性や保存安定性が低下する傾向があるためである。したがって、チタン化合物の添加量を、上記加水分解性チタン化合物に対する重量比として、 $90/10 \sim 10/90$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $80/20 \sim 20/80$ の範囲内の値とするのがさらに好ましく、 $70/30 \sim 30/70$ の範囲内の値とするのが最も好ましい。

#### 【0065】(6)添加剤

光導波路形成用組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、加水分解性チタン化合物、ラジカル発生剤(光重合開始剤)、光増感剤、反応性希釈剤、シリカ粒子(無機充填剤)、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、高分子添加剤等を含有させることも好ましい。以下、主要な添加剤について詳述する。

#### 【0066】①反応性希釈剤

また、光導波路形成用組成物に反応性希釈剤を添加(配合)することにより、得られる硬化膜の硬化収縮を低減したり、硬化膜の機械的強度を制御することができる。さらに、ラジカル重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、さらに後述するラジカル発生剤を添加することにより、光導波路形成用組成物の光反応性を調節することができる。また、カチオン重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、光反応性や機械的特性を調節することができる。

【0067】このような反応性希釈剤の種類としては、カチオン重合性モノマーおよびエチレン性不飽和モノマーあるいはいずれか一方のモノマーを配合することが好ましい。ここで、反応性希釈剤であるカチオン重合性モノマーとは光酸発生剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす有機化合物と定義される。したがって、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキシラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物等を挙げることができる。これら

のカチオン重合性モノマーは、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。

【0068】また、エチレン性不飽和モノマーとしては、エチレン性不飽和結合( $C=C$ )を分子中に有する化合物であれば、特に制限されるものではないが、例えば、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマーや、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーが好ましい。

【0069】このような単官能性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、 $t$ -オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートを例示することができる。

【0070】また、これらのアクリレートのうちで、放射線硬化性を低下させない観点からアミドやアミン構造を含まないアクリレートが好ましく、さらには、耐候性を確保する目的で芳香環を含有しないアクリレートが好ましい。より具体的には、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)

アクリレートを挙げることができる。

【0071】また、エチレン性不飽和モノマーのうち、多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等を例示することができる。

【0072】これらの多官能性モノマーの中でも、放射線硬化性を低下させない観点からアミドやアミン構造を含まないアクリレートが好ましく、また、耐候性を確保する目的で芳香環を含有しないアクリレートが好ましい。したがって、より好ましい多官能性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリス

リトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0073】なお、エチレン性不飽和モノマーである単官能モノマーおよび多官能モノマーは、各々1種単独でまたは2種以上組み合わせるか、あるいは単官能モノマーの少なくとも1種と多官能モノマーの少なくとも1種とを組み合わせる構成することが好ましい。このような重合性基が3官能以上の多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ペンタ(メタ)アクリレート化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物の中から選択することができる。これらのうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

#### 【0074】②ラジカル発生剤

ラジカル発生剤は、紫外線等の放射線を受けることにより分解してラジカルを発生させ、このラジカルによってラジカル重合性基を重合反応させる化合物である。このようなラジカル発生剤としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノ、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケタン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げられる。なお、かかるラジカル発生剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

## 【0075】③光増感剤

また、光増感剤は、光等のエネルギー線を吸収し、光酸発生剤の感度を向上させる化合物である。このような光増感剤としては、チオキサントン、ジエチルチオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；アントラキノ、ブロムアントラキノおよびアントラキノの誘導体；アントラセン、ブロムアントラセンおよびアントラセン誘導体；ペリレンおよびペリレンの誘導体；キサンテン、チオキサンテンおよびチオキサンテンの誘導体；クマリンおよびケトクマリン等を挙げることができる。また、これらの光増感剤中で、より好ましい化合物はジエチルチオキサントンおよびブロムアントラセンである。

## 【0076】④シリカ粒子

また、光導波路形成用組成物に、シリカ粒子を添加（配合）することにより、得られる硬化膜の硬化収縮を低減することができる。ここに、シリカ粒子の添加量は、特に制限されるものではないが、例えば（A）成分 100 重量部に対して 10～250 重量部の範囲内とすることが好ましく、特に 20～200 重量部、更に 30～150 重量部であることが好ましい。

【0077】また、シリカ粒子は、シリカを主成分とする粒子であればよく、シリカ以外の他の成分を含んでもよい。そのようなシリカ以外の成分としてはアルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、および Ti、Zr、Al、B、Sn、P 等の酸化物を挙げることができる。また、シリカ粒子の平均粒子径は 0.001～20 μm の範囲内の値とするのが好ましいが、特に透明な硬化膜が形成される点から、平均粒子径を 0.001～0.2 μm の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは 0.001～0.01 μm の範囲内の値とすることである。

【0078】また、シリカ粒子の屈折率（温度 25℃、Na-D 線、以下、同様）と、光導波路形成用組成物の屈折率との差を、0.02（一）以下とするように、シリカ粒子を選択することが好ましい。屈折率差を、このような値とすることにより、硬化膜の透明性をより高めることができる。また、シリカ粒子の比表面積を、0.1～3000 m<sup>2</sup>/g の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは 10～1500 m<sup>2</sup>/g の範囲内の値とすることである。

【0079】さらに、シリカ粒子の形状も特に制限されるものではないが、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状もしくは不定形状の群から選ばれる少なくとも一つの形状であることが好ましい。ただし、分散性がより良好な観点から、球状のシリカ粒子を使用することがより好ましい。シリカ粒子の使用法は特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。

【0080】また、コロイダルシリカとして業界に知ら

れている微粒子状のシリカ粒子の分散液を直接用いることもできる。そして、特に高い透明性が得られることから、コロイダルシリカの使用が好ましい。ここで、コロイダルシリカの分散溶媒が水の場合、その水素イオン濃度は pH 値として 2～13 の範囲内の値であることが好ましく、3～7 の範囲内の値であることがより好ましい。また、コロイダルシリカの分散溶媒が有機溶媒の場合、有機溶媒としてメタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド等を使用することができ、もしくはこれらと相溶する有機溶媒または水との混合物として用いてもよい。好ましい有機溶媒としてはメタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、キシレン等である。

## 【0081】⑤高分子添加剤

高分子添加剤として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系ポリマー、シリコーン系ポリマー、ポリスルフィド系ポリマー等の有機樹脂（ポリマー）あるいはオリゴマー、もしくはこれらの有機樹脂、あるいはオリゴマーが加水分解性シリル基で置換された化合物を含有させることが好ましい。

【0082】（7）光導波路形成用組成物の調製および性状

光導波路を構成する下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層を形成するための光導波路形成用組成物、すなわち下層用組成物、コア用組成物および上層用組成物は、それぞれ上述した加水分解性シラン化合物や脱水剤等を、常法にしたがって混合攪拌することにより、製造することができる。このような下層用組成物、コア用組成物および上層用組成物としては、それぞれ、最終的に得られる各部の屈折率の関係が、光導波路に要求される条件を満足することとなるよう、互いに異なる光導波路形成用組成物を用いることができる。ただし、形成等がより容易となることから、下層用組成物と上層用組成物とは同一の光導波路形成用組成物であることがより好ましい。

【0083】また、光導波路形成用組成物は、（A）成分である加水分解性シラン化合物およびその加水分解物等の種類を選ぶことにより、異なる屈折率を有するコア部分や上下のクラッド層を容易に形成することができる。したがって、屈折率の差が適当な大きさとなるような 2 種またはそれ以上の光導波路形成用組成物を選択した後、例えば、高い屈折率が得られる光導波路形成用組成物をコア用組成物に用い、それよりも低い屈折率が得

られる光導波路形成用組成物を下層用組成物および上層用組成物として用いるのが好ましい。

【0084】また、光導波路形成用組成物の粘度を、5～10,000cps(25℃)の範囲内の値とすることが好ましく、10～5,000cps(25℃)の範囲内の値とすることがより好ましい。この理由は、粘度がこれらの範囲を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となる場合があるためである。なお、光導波路形成用組成物の粘度は、反応性希釈剤や有機溶媒の配合量によって、適宜調整することができる。

【0085】〔第2の実施形態〕第2の実施形態は、有機溶媒を含んだ光導波路形成用組成物を使用して形成する光導波路の形成方法である。下部クラッド層形成工程と、コア部分形成工程と、および上部クラッド層形成工程とから主として構成されており、図4(a)～(e)を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の説明では、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層に、それぞれ光導波路形成用組成物を使用しているが、例えばコア部分のみに光導波路形成用組成物を用いてもよい。その場合には、他の下部クラッド層や上部クラッド層については、公知の光導波路材料、例えば石英ガラス等を使用することが好ましい。

【0086】(1)下部クラッド層形成工程

まず、図4(a)に示すように、平坦な基板12が用意される。この基板12の形態は、特に制限されるものではないが、シリコン基板、ガラス基板、サファイヤ等の材料を用いることができ、そして、その厚さを、例えば0.01～10mmの範囲内の値とするのが好ましい。

【0087】次いで、基板12の表面に、下部クラッド層13を形成する。具体的には、図4(b)に示すように、基板12の表面に、第1の実施形態で詳述した光導波路形成用組成物からなる下部クラッド層形成用組成物(以下「下層用組成物」という。)を塗布し、さらに乾燥またはプレバークさせて下層用薄膜を形成する(図示せず)。そして、後工程において、下層用薄膜14に対して、放射線16を所定場所に照射することにより、図4(b)に示すように、下部クラッド層13を迅速に形成することができる。

【0088】ここで、下層用組成物を塗布する手段としては、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。このうち、均一な厚さを有する塗膜が得られることから、特にスピンコート法を用いることが好ましい。なお、下層用組成物のレオロジー特性を、実際の塗布手段に適したものとするために、各種レベリング剤、チクソ付与剤、フィラー、有機溶媒、界面活性剤等を必要に応じて配合することが好ましい。

【0089】また、下層用組成物から形成された塗布膜

は、50～90℃の温度で乾燥させ、あるいは必要に応じてさらに60～120℃に加熱してプレバークすることにより、薄膜として形成することができる。このようなプレバーク条件は、下層用組成物の各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60～120℃で、10～600秒のプレバーク条件とすることが好ましい。

【0090】また、形成された下層用組成物からなる薄膜に対して、放射線を全面的または部分的に照射することにより、下層用組成物を迅速に光硬化させることができる。使用される放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等が挙げられるが、特に紫外線を用いることが好ましい。そして、放射線を照射する手段についても特に制限されるものではなく、種々の一般的手段を利用することができる。例えば、光源としては、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等の紫外線光源ランプを用いることができる。また、放射線の照射量を、波長200～390nm、照度1～500mW/cm<sup>2</sup>の条件において、所定時間照射することにより、10～5000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲内の値とすることが好ましい。

【0091】また、放射線照射によって得られるコア部分15としての硬化膜は、必要に応じて、さらにポスト加熱することも好ましい。この場合のポスト加熱は、通常、室温から基板や薄膜の分解開始温度以下の温度で、例えば5分間～72時間の条件で行うことが好ましい。このようにポスト加熱することにより、硬度および耐熱性により優れたコア部分を得ることができる。なお、このポスト加熱を、下部クラッド層13および上部クラッド層を形成する際にも行うことが好ましい。

【0092】(2)コア部分形成工程

図4(c)に示すように、下部クラッド層13上に、上述した光導波路形成用組成物からなるコア形成用組成物(以下「コア用組成物」という。)を塗布し、乾燥またはさらにプリバークさせてコア用薄膜14を形成する。なお、コア用薄膜14を形成する際にも、下部クラッド層13の形成手段と同様の手段、例えば、スピンコート法を用いることが好ましい。

【0093】次いで、図4(d)に示すように、コア用薄膜14の上面に対して、所定のマスク孔パターンを有するフォトマスク19を介して放射線16の照射を行う(パターン露光)。これにより、マスク孔を通して放射線16が照射された個所のみを光硬化させることができる。したがって、コア形成用組成物14の未硬化部分を、現像剤を用いて除去することにより、図4(e)に示すように、下部クラッド層13上に、例えば、導波方向にストライプ状であって、断面が矩形状となるようにパターンニングされたコア部分15を形成することができる。

【0094】ここで、パターン露光を行う方法として

10

20

30

40

50



は、上述したような所定のマスク孔パターンを有するフォトマスク 19 を用いる方法に限られず、例えば、液晶表示装置と同様の原理を利用した、所定のパターンに従って放射線透過領域と放射線不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成する手段を利用する方法、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して放射線を照射する方法、レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等の集光性光学系により得られる収束性放射線を走査させながら光導波路形成用組成物に照射する方法等を用いることもできる。なお、コア部分 15 を形成する際の放射線照射条件については、下部クラッド層 13 と同様の内容とすることが好ましい。

【0095】また、コア部分 15 を形成する際に、硬化部分と未硬化部分との溶解性の差異を利用して現像処理し、コア部分 15 を形成することができる。すなわち、所定のパターンに従って選択的に硬化させた薄膜に対して、有機溶媒あるいはアルカリ現像液等の現像剤を用いて現像処理することにより、溶解性の高い未硬化部分を除去して、硬化部分を残存させることができる。このような現像液としては、光導波路形成用組成物の調製に用いられる有機溶媒、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノナンなどのアルカリ類からなるアルカリ水溶液等を用いることができる。このアルカリ水溶液の濃度を、通常 0. 1~2. 5 重量%、好ましくは 0. 2~0. 5 重量%の範囲内の値とすることが好ましい。また、アルカリ水溶液等に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や、界面活性剤等を適量添加するのも好ましい。

【0096】また、現像時間を、通常 30~180 秒の範囲内の値とすることが好ましく、現像方法についても、液盛り法、ディッピング法などのいずれの現像方法を用いてもよい。さらに、現像液として有機溶媒を用いた場合にはそのまま風乾することによりパターン状被膜が形成され、アルカリ水溶液を用いた場合には、一例として、流水洗浄を 30~90 秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させて表面上の水分を除去することにより、パターン状被膜が形成される。続いて、ホットプレートやオープンなどの加熱装置を用いて加熱することが好ましい。例えば、ホットプレートの場合は、150~250℃で 5~30 分間、オープンの場合は、150~250

0℃で 30~90 分間加熱処理することが好ましい。このように加熱することによって、十分に架橋したコア部分を形成することができる。

#### 【0097】(3) 上部クラッド層形成工程

コア部分 15 が形成された下部クラッド層 13 の表面に、光導波路形成用組成物からなる上部クラッド層形成用組成物（以下「上層用組成物」という。）を塗布し、乾燥またはプレベークさせて上層用薄膜を形成する。次いで、この上層用薄膜に対して放射線を照射することにより、図 1 に示したように上部クラッド層 17 を形成し、もって光導波路 10 とすることができる（図示せず。）。すなわち、微細にパターン化されたコア部分 15 が、下部クラッド層 13 と、上部クラッド層 17 との内部に埋設された状態で形成され、これにより光導波路 10 が得られる。

【0098】このように光導波路形成用組成物によって光導波路を形成することができるが、形成の際に必要とされる操作は、基本的に光導波路形成用組成物の塗布および放射線をする照射のみである。したがって、全体として、きわめて迅速かつ簡易に形成でき、しかも、安いコストで光導波路を形成することができる。また、上述したように、下部クラッド層、コア部分、および上部クラッド層を、それぞれ本発明の光導波路形成用組成物から形成すれば、塗布装置や放射線照射装置をそのまま共通に使用することができる。その結果、さらに安いコストで光導波路を形成することができる。

#### 【0099】(4) 光導波路の構成

次に、上述した形成方法により得られる光導波路の構成について説明する。まず、図 1 に示される光導波路 10 は、紙面に対して垂直方向（光の導波方向）に伸びる基板 12 と、この基板 12 上に順次に積層された下部クラッド層 13 と、コア部分 15 と、上部クラッド層 17 とから形成されている。そして、コア部分 15 については、導波する光が側部から漏れないように、光の導波方向に対して断面横方向のコア部分 15 の幅を、対応する上部クラッド層 17 および下部クラッド層 13 の幅よりも短くしてあり、コア部分 15 の側部には、上部クラッド層 17 が廻り込んだ構成としてある。すなわち、コア部分 15 は、その全体が下部クラッド層 13 および上部クラッド層 17 の積重体中に、埋設された状態に構成してある。なお、図 1 に示す例では、コア部分 15 は一つのみ設けてあるが、複数のコア部分 15 を平行して設けても良い。

【0100】また、図 1 に示す光導波路の例では、上部クラッド層 17 が、コア部分 15 の側部に廻り込んだ構成としてあるが、図 2 に示すように、コア部分 15 が半円柱状であって、下部クラッド層 13 が、コア部分 15 の周辺部に廻り込んだ構成としてもよい。さらには、図示しないが、コア部分の片方の側部にのみ上部クラッド層を廻り込ませ、もう片方の側部には、下部クラッド層

を廻り込ませた光導波路の構成としてもよい。また、より効率的に光導波させることから、図2に示すように、コア部分15の上方にリッジ部分18を一体として設けることも好ましい。なお、リッジ部分18の形態についても特に制限されるものではないが、例えば、断面形状を台形とすることが好ましい。

【0101】また、図3に示すように、X型のスイッチ機能を有する光導波路10であっても良い。図3に示す光導波路の例では、コア部分15が、円筒形であって、信号光用と、制御光用の二系統あり、信号光と、制御光をそれぞれ図3中、矢印Aおよび矢印Bで示す方向からこれらの光導波路に入射可能な構成してある。そして、この光導波路10の例では、X型に交差する箇所、多重量子井戸としてのMQW20が設けてある。したがって、波長の異なる信号光と、制御光とを合成および分離することにより、新たな信号を有する2種類出射光を、図3中、矢印Cおよび矢印Dに示す方向にそれぞれ取り出すことができる。

【0102】以上の構成の光導波路10において、下部クラッド層13、上部クラッド層17およびコア部分15の厚みは、それぞれ特に制限されるものではないが、例えば、下部クラッド層13の厚みを3〜50 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とし、コア部分15の厚みを3〜20 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とし、上部クラッド層17の厚みを〜50 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。また、光の導波方向に対する断面横方向のコア部分15の幅についても特に制限されるものではないが、例えば1〜50 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

【0103】また、光導波路10において、コア部分15の屈折率の値を、下部クラッド層13および上部クラッド層17の屈折率よりも大きくすることが必要であるが、より優れた導波特性を得るために、波長1300〜1600nmの光に対して、コア部分15の屈折率を1.450〜1.650の範囲内の値とするとともに、下部クラッド層13および上部クラッド層17の屈折率を、1.400〜1.648の範囲内の値とすることが好ましい。そして、コア部分15の屈折率については、上下のクラッド層13、17の屈折率の値を考慮して定めることが好ましく、上下のクラッド層13、17の屈折率の値よりも0.002〜0.5大きい値とすることがより好ましい。なお、本発明の導波路は、屈折率の値を、後述する光導波路形成用組成物における加水分解性シラン化合物の種類を適宜変更することにより、あるいは、加水分解性チタン化合物を添加したり、希土類元素をドーパントすることにより、容易に変更できるという特徴がある。

#### 【0104】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0105】[ポリシロキサン溶液の調製]

(ポリシロキサン溶液1) 攪拌機付の容器内に、フェニルトリメトキシシラン(23.3g、0.12mol)と、メチルトリメトキシシラン(61.6g、0.43mol)と、電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水(15.7g、0.87mol)とを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、フェニルトリメトキシシランとメチルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、メチルイソブチルケトン(MIBK)を滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を40重量%に調整したポリシロキサンを含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液1」とする。

【0106】(ポリシロキサン溶液2) 攪拌機付の容器内に、メチルトリメトキシシラン(80.0g、0.558mol)と、電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水(16.0g、0.889mol)とを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリメトキシシランの加水分解を行った。MIBKを滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を40重量%に調整したポリシロキサンを含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液2」とする。

【0107】(ポリシロキサン溶液3) 攪拌機付の容器内に、メチルトリメトキシシラン(245.3g、1.80mol)と、3-エチルー(トリエトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン(64.09g、0.200mol)と、プロピレングリコールモノメチルエーテル(以下、PGMと略記する。)(96.74g)とを収容した後、60℃に加温した。この溶液に、電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水(81.10g、4.50mol)とを10分要して滴下した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリメトキシシランおよび3-エチルー(トリエトキシシリルプロポキシメチル)オキセタンの加水分解を行った。次いで、PGMを滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を50重量%に調整したポリシロキサンを含有するPGM溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液3」とする。

#### 【0108】[光導波路形成用組成物の調製]

##### ①光導波路形成用組成物A(コア用組成物)

ポリシロキサン溶液1(固形分および有機溶媒)100重量部に対し、光酸発生剤(サートマー社製、CD1012)を1.0重量部、脱水剤としてオルト蟻酸メチル3.0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、コア用組成物として、光導波路形成用組成物Aを得た。

【0109】②光導波路形成用組成物B（下層用組成物および上層用組成物）

ポリシロキサン溶液2（固形分および有機溶媒）100重量部に対し、光酸発生剤（サートマー社製、CD1012）を1.0重量部、脱水剤としてオルト蟻酸メチル3.0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、光導波路形成用組成物Bを得た。

【0110】③光導波路形成用組成物C（コア用組成物）

ポリシロキサン溶液3（固形分および有機溶媒）100重量部に対し、光酸発生剤（サートマー社製、CD1012）を1.0重量部、脱水剤としてオルト蟻酸メチル3.0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、光導波路形成用組成物Cを得た。

【0111】〔実施例1〕光導波路形成用組成物Bをシリコン基板の表面上にスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させた後、波長365nm、照度200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を5秒間照射することにより、厚み10μmの下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.423であった。次いで、光導波路形成用組成物Aを下部クラッド層の上にスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させた後、幅4〜20μmの光導波路パターンを刻んだフォトリソマスクを用いて、波長365nm、照度200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を5秒間照射することにより、露光を行った。その後、この基板をエタノールよりなる現像液中に浸漬して未露光部を溶解し、厚さ7μmのコア部分を形成した。得られたコア部分における波長1550nmの光の屈折率は、1.452であった。さらに、このコア部分を有する下部クラッド層の上面に、光導波路形成用組成物Bをスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させた後、波長365nm、照度200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を5秒間照射することにより、厚み15μmの上部クラッド層を形成し、これにより、光導波路を形成した。形成された上部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.423であった。

【0112】このようにして得られた光導波路について、波長1300nmの光を導波路の一端から入射させたときに他端から出射する光量を、光量計のパワーメータにより測定した。その結果、光導波路における導波路損失は、0.1dB/cm以下の値であった。また、得られた光導波路を、150℃、5000時間の条件で加熱した後、上記と同様にして導波路損失を測定したところ0.1dB/cm以下の値であった。したがって、熱劣化は特に認められず、得られた光導波路は、優れた耐熱性を有することが確認された。

【0113】〔実施例2〕実施例1における光導波路形成用組成物Aの代りに、光導波路形成用組成物Cを用いた場合は、実施例1と同様に光導波路を形成し、屈折率

を測定した。その結果、形成された下部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.423であり、コア部分における屈折率は、1.436であり、上部クラッド層における屈折率は1.423であった。また、実施例1と同様に、光導波路における導波路損失を測定したところ、当該導波路損失の値は、150℃、5000時間の条件による加熱前後において、それぞれ0.1dB/cm以下であった。

【0114】

【発明の効果】本発明の光導波路によれば、特定の加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤と、特定の有機溶媒とを含有する光導波路形成用組成物を用いて形成しているため、可視域から赤外域にわたる広範囲の波長を有する光についての導波路損失が、例えば0.3dB/cm以下と少なく、しかも耐熱性に優れた光導波路を提供することができる。特に、本発明の光導波路形成用組成物からコア部分を形成した場合には、ポリシロキサンを主成分としているので、優れた透明性や耐熱性を有するものとなる。また、形成される際の硬化収縮が小さいために、優れた精度を有するという利点も有している。

【0115】また、本発明の光導波路の形成方法によれば、導波路損失が少なく、しかも耐熱性に優れた光導波路を短時間でかつ簡単なプロセスで形成することができる。したがって、光通信システムにおいて用いられる光回路を作成するために好適な光導波路を、安価に提供することができる。

【0116】なお、従来の光導波路形成用のエポキシ系紫外線硬化樹脂では、特開平7-159630号公報に記載されているように、有機溶媒を添加することが出来ないという問題が見られたが、本発明ではむしろ積極的に有機溶媒を使用して、保存安定性に優れた光導波路形成用組成物を提供できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における光導波路の断面図である（その1）。

【図2】本発明における光導波路の断面図である（その2）。

【図3】本発明における光導波路の断面図である（その3）。

【図4】（a）〜（e）は、本発明の光導波路の形成方法を示す工程図である。

【符号の説明】

- 10 光導波路
- 12 基板
- 13 下部クラッド層
- 15 コア部分
- 14 コア用薄膜
- 17 上部クラッド層
- 18 フォトリソマスク

